

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-302206

(P2001-302206A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	Z 4 D 0 0 4
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A 4 D 0 5 9
B 0 9 B 3/00	Z A B	B 0 9 B 3/00	3 0 2 G 4 G 0 4 0
	3 0 2	C 0 2 F 11/10	Z 4 H 0 6 0
C 0 2 F 11/10		C 1 0 K 1/20	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-112558(P2000-112558)

(22)出願日 平成12年4月13日(2000.4.13)

(71)出願人 598172653

財団法人石炭利用総合センター

東京都港区六本木6-2-31 東京日産ビル7階

(74)上記1名の代理人 100112173

弁理士 中野 修身

(71)出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100112173

弁理士 中野 修身

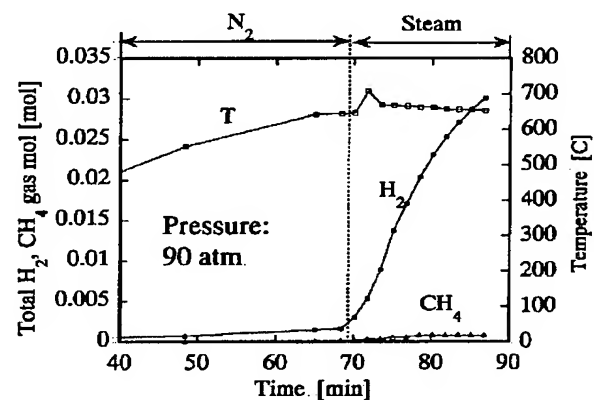
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱化学的分解による水素の製造方法

(57)【要約】

【課題】 超臨界に比べて比較的低い圧力で、炭素を含有する物質と炭酸カルシウムを用いて、水を熱化学的分解することにより炭酸カルシウムの再利用率が高く低コストで水素を製造する方法を提供する。

【課題を解決する手段】 炭素を含有する物質を高温高圧の水と反応させ、炭素を含有する物質を熱化学的に分解しつつ、水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、少なくとも生成したすべての二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力30気圧以上温度600℃～900℃以上の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を含有する物質を高温高压の水と反応させ、炭素を含有する物質を熱化学的に分解しつつ、水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、少なくとも生成したほとんどの二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力30気圧以上温度600℃～900℃の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法。

【請求項2】 炭素を含有する物質と二酸化炭素吸収物質を反応系に供給し、水素と炭酸塩を反応系から取り出す請求項1に記載された水素の製造方法。

【請求項3】 炭酸塩を加熱分解し、二酸化炭素吸収物質に変え、再び反応系に戻す請求項1または請求項2に記載された水素の製造方法。

【請求項4】 二酸化炭素を吸収する物質がCaOであり、炭酸塩がCa(OH)2を経由して生成されるCaCO3である請求項1ないし請求項3のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項5】 炭素を含有する物質が、石炭、石油、プラスチック、バイオマス、汚泥、有機廃棄物のいずれか一つ、または二つ以上である請求項1ないし請求項4のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項6】 反応圧力が30気圧～100気圧である請求項1ないし請求項5のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項7】 炭素を含有する物質とCaOを連続的に反応系に供給し、CaOを反応系の中で水と反応させて、反応熱を有機物の熱分解および水の還元反応に利用する請求項1ないし請求項6のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項8】 水の供給を反応系が圧力30気圧以上温度600℃～900℃の条件を満たす高温高压のsteamで供給する請求項1ないし請求項7のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 石炭や石油などの有機物を高温高压で熱分解し水素ガスを製造する水素製造方法や、水性ガスからの水素の製造方法、水を電気分解する水素の製造方法等は、従来から知られている。本発明は、このような水素を製造する技術分野に属し、その特徴とするところは、CaOの水酸化および炭酸化する際に発生する熱および有機物中の炭素を酸化する際に発生する熱を利用し、高温高压の水を熱化学的に分解し水素を選択的に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

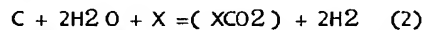
【従来の技術】 本発明者による特許第2979149号の超臨界による有機物の酸化分解法を示す。上述の超臨界水中での有機物の650℃での熱分解においてもガス中の水素の割合が高くないのは、有機物と超臨界状態

の水との反応で形成されたガス中の一酸化炭素、水蒸気、二酸化炭素、水素が化学平衡にあるためである。平衡反応は、



の関係で記述される。ここで反応器の温度、圧力の条件で二酸化炭素と反応し固体として固定する作用をし、それ自身はこの化学平衡関係になら影響を与えない物質（二酸化炭素吸収物質）を予め過剰に反応場に共存させれば、ガス中の二酸化炭素の量はこの物質との反応により減少する。

【0003】 この減少した二酸化炭素の量に対し前述の化学平衡関係を維持するためには、必然的にCOとH2Oとの反応によりCO2とH2を生成する方向に反応が進行する。生じたCO2は二酸化炭素吸収剤と反応し、ガスから除去される。この結果最終的にはガス中には極少量の一酸化炭素と二酸化炭素および多量の水蒸気と水素が存在する形で化学平衡となる。ガスと固体（有機物中の灰分、未反応の二酸化炭素吸収剤および二酸化炭素を吸収して生じた固体物質の混合物）は冷却することにより水蒸気は水に戻るため分離することが可能となる。この結果有機物から水素を主成分とするガスを製造することが可能になる。今、二酸化炭素吸収剤をXとすると化学反応式は



で記述できる。生成する水素ガスは水を起源とするもので、上記の総括反応式は有機物中の炭素と水から選択的に水素を製造することを示し、これは水の熱化学的分解反応と見ることができる。

【0004】 反応を駆動する熱源としては有機物の保有する炭素を酸化する際に発生する燃焼熱のほか、反応系に加える二酸化炭素吸収物質例えばCaOなどは水と反応してCa(OH)2になるとき反応熱を放出するから当然このような熱も利用することができるが、不足する場合は外部から熱を加えることにより(2)式を進行させることができる。物質Xを二酸化炭素吸収剤として用いる場合、 $\text{X} + \text{CO}_2 = \text{XC}_2$  (3)

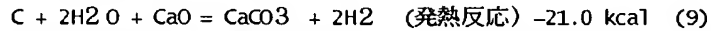
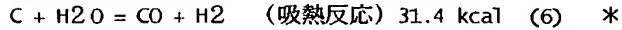
の反応を生じるためには、熱力学的に定まる温度範囲以上でなければならない。したがって、本発明の反応系の温度は必然的に上記反応式(3)の生じる温度範囲以上となる。二酸化炭素吸収剤としてはCaO、MgO、酸化鉄(FeO, Fe2O3, Fe3O4)等の金属酸化物及び同種金属の水酸化物(Ca(OH)2, Mg(OH)2, Fe(OH)2, Fe(OH)3等)が代表的なものである。経済的な理由からCaO、Ca(OH)2が最も推奨される物質である。また、実施例としては挙げなかったが、MgO、Mg(OH)2、FeO、Fe2O3、Fe3O4も有効であることを確認している。水酸化物は高温の条件では脱水反応



を生じるので、同種金属酸化物を最初から加えた場合と

反応場は等しくなる。

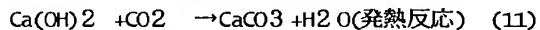
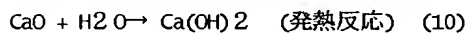
【0005】反応が進行するかどうかの見極めには熱力学的な検討が必要である。主反応の反応熱は



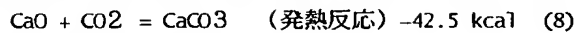
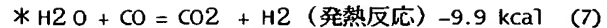
となり、少なくとも正味発熱反応であり、熱力学的には自発的に進行することが予想できることが判った。そして、炭素を含有する物質を超臨界水と反応させ、超臨界水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、少なくとも生成したすべての二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力220気圧以上温度600℃以上の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法を提唱している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、220気圧以上、600℃の超臨界という条件は、装置を作る上や、操業の安全性の点で厳しいものがあり、この発明を装置として具体化してゆくことを念頭において、もう少し緩やかな条件での水素の製造方法を探っていた。この様な高圧環境には、有機物やCaOを連続的に供給することが困難である。このため、あらかじめH<sub>2</sub>Oと混合しスラリー状にした後、供給する方法が採用されることが多い。しかし、この方法ではCaOとH<sub>2</sub>Oの混合の過程で反応(10)を生じ熱を発生するため、反応器内で進行する水素生成反応(6)に対しその熱を供給することは困難である。このため、原料をスラリー状にする必要がない程度まで圧力を低下させ、かつ反応率を維持する方法を探索する必要があった。発明者は鋭意研究の結果、600℃～900℃という温度条件で、圧力が30気圧以上の条件下において水蒸気が反応系に存在する場合、



の化学反応が優先的に起こる事実を見だし、本発明を完成するに至った。図1に示すように、本発明者は反応器の温度を700℃に保持して、圧力を1気圧～100気圧まで変えて、水蒸気を反応器内に導入することにより、CaO層の温度変化を測定した。CaOがH<sub>2</sub>Oと反応すると(10)式に従い発熱が起こるので温度変化より反応(10)の様子を追跡できる。図1に示す温度変化より、10気圧以下では、殆どCaOはCa(OH)<sub>2</sub>にならない。しかし30気圧では、上記式(10)の発熱反応が起こって、反応器内の温度が上昇していることが確認できた。50気圧、70気圧、100気圧ではもっと激しく反応していることが確認できた。従って、100気圧以下でCaOをあらかじめH<sub>2</sub>Oと混合せず高温の反応器内でH<sub>2</sub>Oと接触させる装置形式とすれば、反応(10)によって熱を反応器内で発生させることが可能になる。この実験はさらに我々にとっては思いもよらない結果をもたらしたのであった。すなわち、後ほど詳述するがCa(OH)<sub>2</sub>を経由して生



従って総括の反応は、

成されるCaCO<sub>3</sub>は、Ca(OH)<sub>2</sub>を経由しないでダイレクトに、CaO→CaCO<sub>3</sub>となったCaCO<sub>3</sub>に比して、再利用のために熱分解してCaCO<sub>3</sub>→CaOとする際の有効利用率に顕著な差異が見られることが判ったのである。しかも、水素の製造に関しては、図2に示すように圧力を30気圧まで下げても、水素の収率が思ったほど低下しないことが確認された。本発明は、特定条件の高温高圧の水と発生ガス吸収物質を用いて、熱力学的化学平衡を維持したまま、エネルギー効率を良くし、比較的低い圧力で、酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの再循環に適した水素を製造できる条件を発見したものである。

【0007】

【課題を解決する手段】本発明は、「炭素を含有する物質を高温高圧の水と反応させ、炭素を含有する物質を熱化学的に分解しつつ、水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、反応により生成したほとんどの二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力30気圧以上温度600℃～900℃の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法。」であって、とくに、この圧力と温度条件は、炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>を再循環させる方法を有利に導くことが判った。また、本発明が、工業的に重要な意味をもつ点は、図2から明らかなように圧力を30気圧～70気圧程度でも、充分な水の還元反応が進行し、充分な水素の発生量を確保できることが判明したので、試料の供給が特別の装置を必要とせず、周知の供給手段で、連続的に供給を行える技術的見通しができたことである。さらに、本発明が、工業的に重要な意味をもつ点は、熱エネルギーのロスを最小限に抑える方法を見出した点である。すなわち、水の供給を「反応系が圧力30気圧以上温度600℃～900℃の条件を満たす高温高圧のスチーム」の形で供給することにより、反応に関与しない水の量を最小限にできた点である。これは、装置の運転に係る経費を大幅に低減できる。本発明の「炭素を含有する物質を熱化学的に分解しつつ、水を還元して水素を生成させるという基本的な反応」については、超臨界で行う場合と同様に反応が進んでいると考えられる。さらに、硫黄やハロゲンを反応器で捕捉し、生成するガス中に移行させることなく、最終的に水溶性の塩として回収できることも超臨界で行う場合と同様である。本発明において、実質上酸化剤を加えないという意味は、酸化剤を加える必要がないという意味のほか、試料ないし原料を反応装置に装填するに際して、試料ないし原料の中にも含まれる空気等をわざわざ除く必要はないという意味でもあり、この点についても、超臨界で行う場合と同様

に、本発明の重要な構成要件の一つである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は以下のとおりである。

(1) 炭素を含有する物質を高温高压の水と反応させ、炭素を含有する物質を熱化学的に分解しつつ、水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、少なくとも生成したほとんどの二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力30気圧以上温度600℃～900℃の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法。

(2) 炭素を含有する物質と二酸化炭素吸収物質を反応系に供給し、生成した水素と炭酸塩を反応系から取り出す上記(1)に記載された水素の製造方法。

(3) 炭酸塩を加熱分解し、二酸化炭素吸収物質に変え、再び反応系に戻す請求項1または上記(2)に記載された水素の製造方法。

(4) 二酸化炭素を吸収する物質がCaOであり、炭酸塩がCa(OH)2を経由して生成されるCaCO3を用いる上記(1)ないし上記(3)のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(5) 炭素を含有する物質が、石炭、石油、プラスチック、バイオマス、污泥、有機廃棄物のいずれか一つ、または二つ以上である上記(1)ないし上記(4)のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(6) 反応圧力が30気圧～100気圧である上記(1)ないし上記(5)のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(7) 炭素を含有する物質とCaOを連続的に反応系に供給し、CaOを反応系の中で水と反応させて、反応熱を有機物の熱分解および水の還元反応に利用する請求項1ないし請求項6のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(8) 水の供給を反応系が圧力30気圧以上温度600℃～900℃の条件を満たす高温高压のスチームで供給する請求項1ないし請求項7のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【0009】

【発明の具体的実施】図3に示す高压固定層反応装置を用いて実施した。石炭およびCaOからなる試料5を反応器4に装填し、反応器4を約600℃～900℃に保ちながら、高压窒素源3から、反応器4内に窒素ガスを導入して、圧力を30気圧～100気圧程度に保持する。その後、ポンプ流量計1で一定量の水を高压水蒸気発生器2に送り込み、発生した水蒸気を約600℃～900℃に保たれた反応器4に送り込み、窒素ガスと置換する。反応終了後、反応物を冷却器に送り、さらに固液分離した後、圧力調節器6を経て、気液分離器7に送り、気体をガス分析装置に送る。

【0010】

【実施例1】粉碎した太平洋炭(炭素含有量76%)0.5gと過剰当量のCaO粉末3gを混合し、反応器4内に装填した。650℃を示すまで加熱し、高压窒素源3から、反応器4内に窒素ガスを導入して、圧力を90気圧に保持する。窒素ガス導入後70分経過後、ポンプ1で7ccの水を高压水蒸気発生器2に送り込み、発生した水蒸気を約650℃に保たれた反応器4に送り込み、窒素ガスと置換し約20分間反応させた。反応後冷却し、反応物を冷却器に送り、さらに固液分離した後、圧力調節器6を経て、気液分離器7に送り、気体をガス分析装置に送る発生したガスを分析計に送り込み、生成ガスの体積と生成ガスの種類を測定した。その経過および結果を図4に示す。発生したガスは、水素が殆どを占め、メタンが少量混在した。微量のエタン、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化水素、二酸化硫黄等が検出された。

【0011】図4から明らかなように、スチーム導入後、数分間で温度が700℃まで上昇し、

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  (発熱反応) (10)

の化学反応が優先的に起っていることが確認された。さらに、反応終了後の結果から、

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (発熱反応) (11)

の化学反応も進行したことが確認された。

【0012】炭酸カルシウムCaCO3に関して、J. appl. Chem. Biotechnol. 1973, 23, 733-742に記載されているとおり、ダイレクトに炭酸ガスと反応させてCaO→CaCO3で得られた炭酸カルシウムを、再び加熱してCaOに戻し、再度炭酸ガスと反応させてCaO→CaCO3とすることを繰り返す行くと、その利用効率が著しく低下することが知られている。一方、炭酸カルシウムCaCO3に関して、Ca(OH)2を経由して生成される炭酸カルシウムCaO→Ca(OH)2→CaCO3は、再び加熱してCaOに戻し再度CaO→Ca(OH)2→CaCO3とすることを繰り返す行くと、その利用効率が低下しないことが知られている。発明者は、炭酸カルシウムCaCO3に関して熱天秤による実験を行いこの事実を再確認した。その結果を図5に示す。Ca(OH)2を経由して生成される炭酸カルシウムは、10回後の再利用率が80%に達したのに対して、ダイレクトに炭酸ガスと反応させてCaO→CaCO3で得られた炭酸カルシウムは、10回後の再利用率が20%であった。本発明の反応条件は、Ca(OH)2を経由して生成される炭酸カルシウムであることが確認されているから、炭酸カルシウム再利用に大きな道を切り開いたことになる。

【0013】

【発明の効果】本発明において特徴的なのは、水素の製造に関しては超臨界で行う場合と同様の効率がよく、しかも超臨界に比して運転条件が緩やかで、しかも炭酸カルシウムの再利用率が高いこと、及び、炭素を含有する物質(原料)を乾燥状態で供給することができ、スラリー状にする必要がないので熱効率が向上し、製造コストを下げることができる。

【0014】

【図面の簡単な説明】

【図1】 CaOの水酸化に関する説明図

【図2】 反応圧力と水素の発生量の状況図

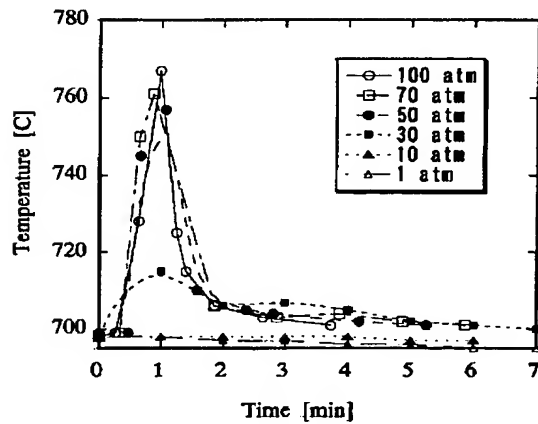
【図3】 本発明の実施に用いた装置の説明図

【図4】 本発明の条件での実験結果を示す説明図

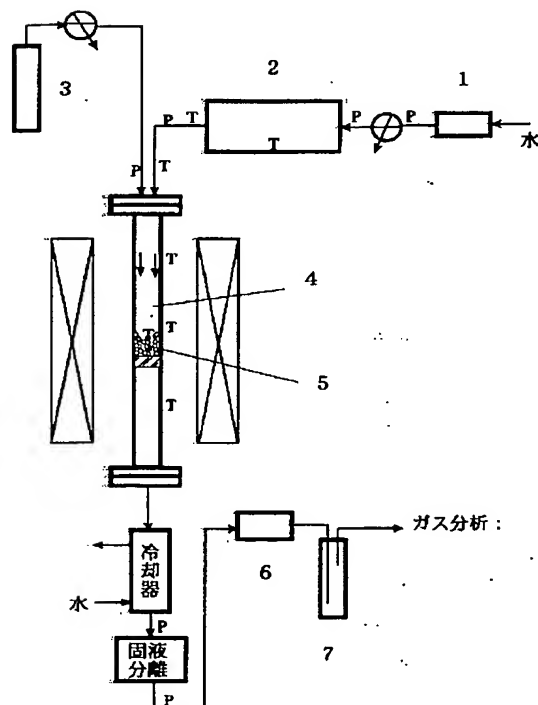
【図5】 炭酸カルシウムの再利用率を示す説明図

【符号の説明】

【図1】



【図3】



(5)

特開2001-302206

8

\* 1 ポンプ

2 高圧水蒸気発生器

3 高圧窒素源

4 反応器

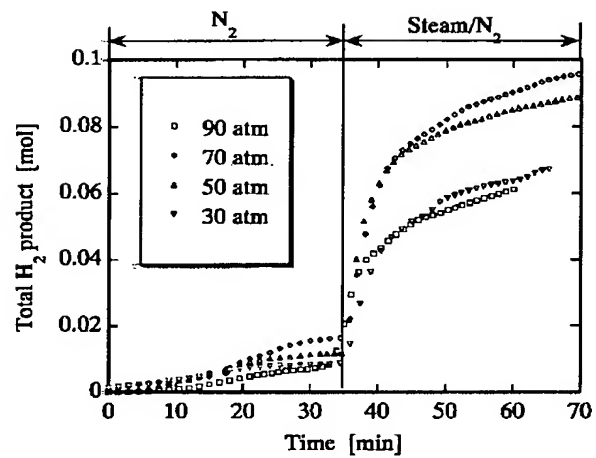
5 試料

6 圧力調整器

7 気液分離器

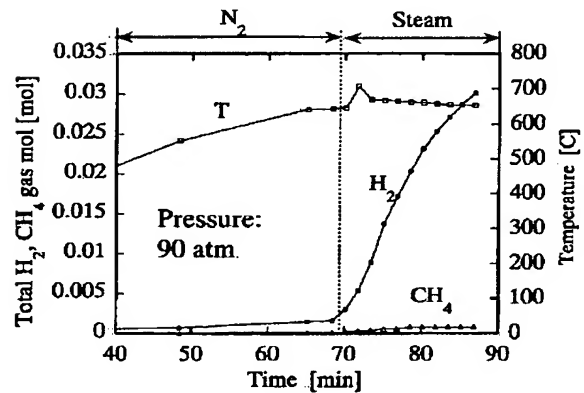
\*

【図2】

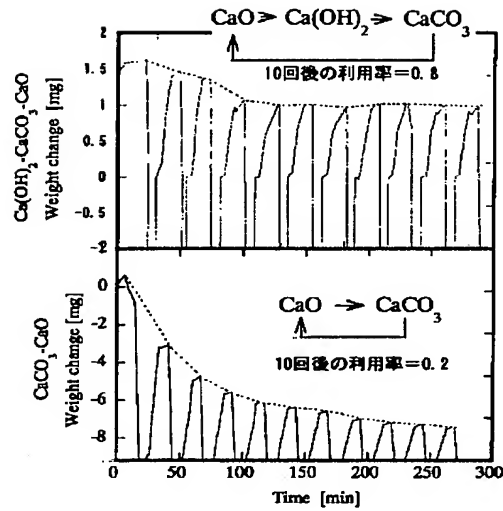


各圧力条件下での水素生成の比較

【図4】



【図5】

CaO- $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{CaCO}_3$ 及びCaO- $\text{CaCO}_3$ サイクルの重量変化

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 K 1/20 1/32		C 1 0 K 1/32 B 0 9 B 3/00	Z A B
(72)発明者 林 石英 東京都港区六本木6-2-31 東京日産ビル7階 石炭利用総合センター内		F ターム (参考) 4D004 AA01 AA12 BA03 BA10 CA13	
(72)発明者 幡野 博之 茨城県つくば市小野川16番3号 工業技術院 資源環境技術総合研究所内		4D059 AA03 AA07 BB03 BB06 CC10 DA04 DA05 EA06 EA08 EA10 EB06 EB08 EB10	
(72)発明者 鈴木 善三 茨城県つくば市小野川16番3号 工業技術院 資源環境技術総合研究所内		4G040 EA01 EA03 EA06 EB12 EB33 FA02 FB04 FC02 FD07 FE01 4H060 AA01 BB05 BB08 BB22 CC03 DD02 FF02	

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302206

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

---

(51)Int.Cl.

**C01B 3/32**

**B01J 3/00**

**B09B 3/00**

**C02F 11/10**

**C10K 1/20**

**C10K 1/32**

---

(21)Application number : 2000-112558

(71)Applicant : CENTER FOR COAL UTILIZATION

JAPAN

NATL INST OF ADVANCED

INDUSTRIAL SCIENCE &

TECHNOLOGY METI

(22)Date of filing : 13.04.2000

(72)Inventor : HAYASHI SEKIEI

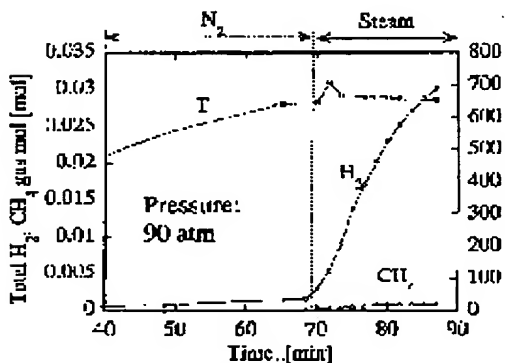
HATANO HIROYUKI

SUZUKI ZENZO

# (54) METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN BY THERMOCHEMICAL DECOMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing hydrogen at a low cost while keeping high reusing rate of calcium carbonate by thermochemical decomposition of water at comparatively low pressure compared to the supercritical pressure by using a material containing carbon and the calcium carbonate.



SOLUTION: This method for reacting the material containing the carbon with the water under a high-temperature and

high-pressure condition to carrying out the thermochemical decomposition of the material containing the carbon and to form the hydrogen by reducing the water comprises carrying out the thermochemical decomposition under a condition of  $\geq 30$  atm pressure and  $600-900^{\circ}\text{C}$  temperature in the presence of a carbon dioxide-absorbing material in an amount capable of absorbing the whole carbon dioxide formed thereby in the reaction system substantially without adding an oxidant.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]



[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]